

# AMORPHOUS CARBON FILM AND ITS PRODUCTION

**Patent number:** JP62180073  
**Publication date:** 1987-08-07  
**Inventor:** HAGA KOICHI; others: 01  
**Applicant:** RICOH CO LTD; others: 02  
**Classification:**  
- **international:** C23C16/30; C01B31/04; C23C16/50  
- **european:**  
**Application number:** JP19860021776 19860203  
**Priority number(s):**

Report a data error here

## Abstract of JP62180073

**PURPOSE:** To produce an amorphous carbon film having superior heat resistance by using a fluorohydrocarbon compound, a gas contg. a group IV element other than carbon and hydrogen or heavy hydrogen as gaseous starting materials.

**CONSTITUTION:** An amorphous carbon film contg. carbon, fluorine, an added element other than carbon, and hydrogen or heavy hydrogen is deposited on a substrate by plasma CVD or other method with a fluorohydrocarbon compound, a gas contg. a group IV element other than carbon, e.g., SiH<sub>4</sub>, and at least one between hydrogen and heavy hydrogen as gaseous starting materials. Hydrocarbon may be used in place of the hydrogen or heavy hydrogen. By this method, an amorphous carbon film having superior heat resistance can be formed at a high rate of film formation even when the temp. of the substrate and the power density are low. The formation of a chain C-C bond can be inhibited in the film.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-180073

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 23 C 16/30  
C 01 B 31/04  
C 23 C 16/50

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

6554-4K  
6750-4G  
6554-4K

⑬ 公開 昭和62年(1987)8月7日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 非晶質炭素膜およびその製造方法

⑰ 特 願 昭61-21776

⑱ 出 願 昭61(1986)2月3日

⑲ 発 明 者 羽 賀 浩 一 宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神名堂3-1 リコー応  
用電子研究所株式会社内

⑲ 発 明 者 菊 田 信 夫 宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神名堂3-1 リコー応  
用電子研究所株式会社内

⑲ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

⑲ 出 願 人 リコー応用電子研究所 宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神名堂3-1  
株式会社

⑲ 代 理 人 弁理士 臼村 文男 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

非晶質炭素膜およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- 炭素、フッ素、炭素以外の同期律表第IV族の元素および水素または重水素を含むことを特徴とする非晶質炭素膜。
- ガスを原料とする非晶質炭素膜の製造方法において、原料ガスとしてフッ化炭化水素化合物と、炭素以外の同期律表第IV族の元素を含むガスと、水素または重水素の少なくとも1つとを用い、炭素、フッ素、炭素以外の同期律表第IV族の元素および水素または重水素を含む膜を堆積することを特徴とする非晶質炭素膜の製造方法。
- ガスを原料とする非晶質炭素膜の製造方法において、原料ガスとしてフッ化炭化水素化合物と、炭化水素化合物とを用い、炭素、フッ素、炭素以外の同期律表第IV族の元素および水素または重水素を含む膜を堆積すること

を特徴とする非晶質炭素膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 技術分野

本発明は、非晶質炭素膜、およびガスを原料とするこの製造方法に関する。

## 従来技術

通常、炭化水素を熱分解すると、熱分解黒鉛と称する黒鉛状炭素が析出する。これに対して近年、グラファイトをターゲットとした水素ガス反応性スパッタリング法や、基板上にタングステンフィラメントを設置し、原料ガスとしてCH<sub>4</sub>などの炭素源を用いるフィラメントCVD法により、ダイヤモンド様の非晶質炭素膜を作成することが検討されている。

このダイヤモンド様のC-C結合を主体とする非晶質炭素膜は、硬く、高絶縁性であり種々の用途が期待されているが、その特性においてもよりいっそうの改善がもたれていた。

また、その製造プロセスにおいても改善すべき問題がある。上記の反応性スパッタリングで

は、印加する高周波電力密度が5~10W/cm<sup>2</sup>程度必要であり、基板に与える損傷が大きく良質な膜を得るのには不適当である。一方、加熱フィラメントCVD法においては、基板温度を700~1100℃と高温にする必要があり、使用できる材料の選択の範囲が狭く、また、量産工程を想定した場合には製造コストの上昇にもつながる。

より低い基板温度で非晶質炭素膜を製造する方法としては、プラズマCVD法が考えられるが、この方法は堆積速度が遅く生産性等の点で問題がある。プラズマCVD法で堆積速度を大きくするには、基板温度を高くすること、電力密度を大きくすることが考えられるが、これは結局、基板の損傷やプロセスの高エネルギー化を招いてしまう。

さらに、非晶質炭素膜の形成に際しては、炭素原子がSP<sup>3</sup>結合で結合したダイヤモンド様のいわゆるi-カーボン膜の他に、炭素原子が鎖状に結合したグラファイト様のカーボン膜を形成する傾向がある。そこで、このグラファイ

を用い、炭素、フッ素、炭素以外の周期律表第IV族の元素および水素または重水素を含む膜を堆積することを特徴とする。

さらに本発明の他の1つは、上記の製造方法において水素または重水素の少なくとも1種に代えて、炭化水素を用いることを特徴とする。

以下、添付図面を参照して本発明について、さらに詳細に説明する。

本発明の非晶質炭素膜は、炭素と、水素または重水素と、さらにフッ素および炭素以外の周期律表第IV族の元素とを含む膜である。この膜は、 $\sigma$ 結合と $\pi$ 結合とが混在した黒鉛状炭素膜と異なり、C-C結合が主として $\sigma$ 結合からなるダイヤモンド構造の炭素を母体として、さらに水素または重水素を含んだいわゆるi-カーボン膜である。この非晶質膜は、きわめて硬く、赤外、可視、紫外部の広い領域にわたって透明である。また、 $10^{11} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の高い電気抵抗をもつとともに音波の伝播速度にも優れ、かつ熱伝導率も大きい。

ト様の結合が生成するのを抑制して、良質な非晶質炭素膜を得ることが望まれていた。

#### 発明の目的

本発明は、耐熱性が改善された非晶質炭素膜を提供するものである。

本発明は、また、低い基板温度、小さな電力密度の条件下でも、大きな成膜速度で非晶質炭素膜を形成できる方法を提供するものである。

本発明は、さらに、鎖状のC-C結合の生成を抑制したダイヤモンド様の非晶質炭素膜およびその製造方法を提供するものである。

#### 発明の構成

本発明の非晶質炭素膜は、炭素、フッ素、炭素以外の周期律表第IV族の元素および水素または重水素を含むことを特徴とする。

また、本発明の非晶質炭素膜の製造方法の1つは、ガスを原料とする非晶質炭素膜の製造方法において、原料ガスとしてフッ化炭化水素化合物と、炭素以外の周期律表第IV族の元素を含むガスと、水素または重水素の少なくとも1種

非晶質炭素膜中に含まれる水素原子または重水素原子の濃度は5~60atm(原子)%が好ましく、より好ましくは10~50atm%である。

さらに、本発明の非晶質炭素膜中にはフッ素原子が含まれるため、膜の耐熱性が向上し、上記のような特性を利用した用途へのより広範な応用が可能となる。非晶質炭素膜中に含まれるフッ素原子の濃度は5~40atm%が好ましく、より好ましくは10~30atm%である。

また、本発明の非晶質炭素膜は、膜中に炭素以外の周期律表第IV族の元素を含むため、グラファイト様のC-C結合が少なく、SP<sup>3</sup>結合に富んだダイヤモンド様の構造を有する。このようなIV族の添加元素の具体例としては、Si(シリコン)、Ge(ゲルマニウム)が挙げられる。非晶質炭素膜中に含まれるこのIV族の添加元素の濃度は、0.05~20atm%が適当であり、好ましくは0.1~15atm%である。

不純物をドーピングすることにより半導体として応用することができる。不純物としては、

B(ボロン)などの周期律表の第Ⅲ族の元素、N(窒素)、P(リン)などの周期律表第Ⅴ族の元素が挙げられる。これらの元素を添加することにより電気抵抗を例えば $10^{14} \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲で制御することができる。PやBなどをドーピングしてn型半導体やp型半導体として用いることができ、しかも、高温においても半導体特性を失わないので、耐高温半導体として応用することもできる。これらの不純物の非晶質膜中の濃度は、0.001~5atm%が適当であり、より好ましくは0.005~1atm%である。

非晶質炭素膜は、炭素源、Ⅳ族添加元素源、フッ素源、水素(または重水素)源としての原料ガスを用い、減圧下においてこの原料ガスをグロー放電分解するプラズマCVD法により得ることができ、特に、高周波プラズマCVD法が好ましい。さらに、フッ化炭化水素ガスを原料ガスの一部として用いることにより、膜の堆積速度を大きくすることができ、また、炭素以外のⅣ族元素を添加することにより、C-C結合

置換されたものが好適であり、好ましくは全部がFで置換された飽和パーフルオロ炭化水素 $\{C_nF_{2n+2}(n \text{ は整数})\}$ である。これらの具体例としては、 $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $C_4F_{10}$ などが挙げられる。また、nが5以下の飽和フッ化炭化水素を原料ガスとすることが好ましく、これにより良質な非晶質炭素膜が得られる。二重結合等を含む不飽和のフッ化炭化水素を用いることもできる。

(a)フッ化炭化水素と(b)水素または重水素とのガス流量比は、容量比で $(b)/(a)=0.01 \sim 10$ の範囲が適当であり、好ましくは0.1~10の範囲である。

Ⅳ族添加元素を含むガスとしては、GeまたはSiを含むものが好ましい。Siを含むものとしては $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $Si_3H_8$ 、 $Si_4H_{10}$ 等が挙げられる。また、Geを含むものとしては $GeH_4$ 、 $Ge_2H_6$ 、 $Ge_3H_8$ 、 $Ge_4H_{10}$ 、 $Ge_5H_{12}$ 、 $Ge_6H_{14}$ 、 $Ge_7H_{16}$ 、 $Ge_8H_{18}$ 、 $Ge_9H_{20}$ 等が例示される。

の結合の仕方を規制して $\pi$ 結合の生成を抑制し、 $\sigma$ 結合に富んだダイヤモンド構造とすることができる。

第1図は、高周波プラズマCVD装置について説明するための略図である。アノード15とカソード17とを配設した真空槽13に、基板11が置かれる。真空ポンプ21により真空槽13を高真空に排気し、ついで、バルブ25,27,29,31,33,35,37を操作し、流量計39,41,43により流量を調節して所定の割合で原料ガスをポンプ45,47,49から導入する。次に、ヒータ19により基板11を加熱した状態で、高周波電源23によりアノード15、カソード17に電力を印加してグロー放電を起こさせ、原料ガスを分解して基板11上に非晶質炭素膜を成膜する。

原料ガスとしては、フッ化炭化水素ガスと、Ⅳ族添加元素を含むガスと、水素ガス、重水素ガスの少なくとも1種とが用いられる。フッ化炭化水素は、 $C_nH_{2n+2}$ (nは整数)で表わされる飽和炭化水素のHの一部または全部がFで

本発明のもう1つの方法では、上記の水素または重水素の代りに炭化水素が用いられる。すなわち、原料ガスとして、フッ化炭化水素と炭化水素とが組み合わされて用いられる。フッ化炭化水素は、既に説明した場合と同様である。また、炭化水素は、 $C_mH_{2m+2}$ (mは整数)で表わされるものが好適であり、これらの具体例としては、 $CH_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_3H_8$ 、 $C_4H_{10}$ などが挙げられる。好ましい飽和炭化水素はmが2のもであり、これにより良質な非晶質炭素膜が得られる。また、エチレンなどの不飽和炭化水素を用いることもできる。

(a)飽和フッ化炭化水素と(c)飽和炭化水素とのガス流量比は、容量比で $(c)/(a)=0.05 \sim 20$ の範囲が適当であり、好ましくは0.1~10の範囲である。

不純物をドーピングする場合には、 $B_2H_6$ 、 $BF_3$ 、 $PH_3$ 、 $N_2$ 、 $N_2O$ 、 $NH_3$ などのB、P、NのようなⅢ族またはⅤ族元素を含むガスが一結に導入される。これらの中でも $B_2H_6$ 、

$\text{PH}_3$ ,  $\text{NH}_3$  が好ましい。

成膜時における全ガス圧は0.01~50Torrが適当であり、好ましくは0.05~5Torrである。

印加する高周波の電力密度としては、0.03~1.0W/cm<sup>2</sup>が適当であり、好ましくは0.08~0.2W/cm<sup>2</sup>である。

成膜時の基板温度としては、室温~400℃が適当であり、好ましくは100~300℃である。

基板としては、結晶シリコン、アモルファスシリコン、石英ガラスなどの無機材料；ポリイミド、ポリエステル、ポリエチレンなどの有機材料；アルミニウム、モリブデン、ステンレスなどの金属材料など適宜のものが用いられ、また、デバイス上に直接成膜することもできる。

プラズマCVD法に用いられるプラズマは弱电界プラズマあり、そのプラズマ空間では電子と中性分子との衝突によって分子の励起、解離、電離などの現象が生じている。プラズマ空間の電子に注目すると、その運動エネルギーはイオン、中性分子種に比較して非常に大きく温度に

換算すると数万度に達するが、ガス温度は低いという特徴がある。プラズマが化学反応に及ぼす効果は2つある。その1つは中性分子種が高エネルギーの電子と衝突して励起状態の分子種となり、反応の活性化エネルギーが相対的に低下して反応速度を促進する作用である。他の1つは、この衝突によって中性分子種が解離して原子状となり、この活性種が反応に関与し低温で反応を進行させる作用である。

このようにプラズマCVD法を用いれば、 $\text{CH}_4$ などの炭素源、水素源、あるいはさらに $\text{H}_2$ などの水素源を用いて、低温下に非晶質炭素膜を形成できるが、その堆積速度が遅いという問題がある。これに対して、本発明では少なくとも炭素源およびフッ素源の一部としてフッ化炭化水素を用いることにより、低い基板温度、低エネルギー密度の条件下でも、膜の堆積速度を大きくすることができる。これは、 $\text{H}-\text{F}$ 結合の結合エネルギーが大きいことから、 $\text{H}$ 原子と $\text{F}$ 原子とが影響しあい、 $\text{H}-\text{H}$ 結合や $\text{C}-\text{H}$

結合、 $\text{C}-\text{F}$ 結合が弱まって原料ガスの分解効率が高まるためと考えられる。

$\text{C}$ 原子の多くは成膜時にダイヤモンド様に結合するが、一部は鎖状に結合してグラファイト様となる傾向を示す。これに対して、 $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ 等は成膜条件に依らずダイヤモンド様の三次元構造を示す傾向が強い。そこで、 $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ 等のIV族原子を添加することにより、 $\text{C}-\text{C}$ 結合がこれらに規制されて、 $\sigma$ 結合と $\pi$ 結合とが混在したグラファイト様の $\text{C}-\text{C}$ 結合の生成が抑制され、 $\text{SP}^3$ ( $\sigma$ 結合)の $\text{C}-\text{C}$ 結合が増加すると考えられる。

得られる非晶質炭素膜は、 $\text{SP}^3$ 結合に富んだダイヤモンド様の構造を有し、その炭素原子間の結合が非常に強靱であり、それ自体が熱的および機械的な衝撃に対して大きい強度をもち、耐摩耗性の要求される切削工具や研磨治具などの表面コーティング膜としての応用が可能である。

また、光学的特性についてみると、非晶質炭

素膜は赤外領域( $1800\sim 2500\text{cm}^{-1}$ )の一部を除いて、吸収端の2250Åから遠赤外の25μmの広い領域に亘って光の透過性に優れている。したがって、一般の光学材料、とくにプラスチック製光学材料の表面コーティング層として好適な特性をもっている。

次に熱的特性をみると、非晶質炭素膜は、30~650°Kの温度範囲で熱伝導率がすべての固体のうちで最も優れており、半導体素子、特に消費電力密度の大きいマイクロ波発振素子の放熱体等への応用が期待される。

また、非晶質炭素膜は、室温における固有抵抗値が $10^{12}\sim 10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ 程度であって非常に優れた絶縁体であり、半導体素子の基板や絶縁膜あるいは保護膜として有用である。さらに、周期律表のIII族元素やV族元素をドーピングしてp型あるいはn型の半導体とすることができ、上記のような優れた特性を備えた半導体として応用される。

### 発明の効果

本発明の非晶質炭素膜は、フッ素原子を含むことにより、よりいっそう優れた耐熱性を有する。

本発明の非晶質炭素膜の製造方法は、フッ化炭化水素を用いることにより、低い基板温度、小さなエネルギー密度で、大きな成膜速度を実現することができる。

また、Si、Ge等の第IV族元素を用いることにより、グラファイト用のC-C結合の生成が抑制され、SP<sup>3</sup>結合に富んだダイヤモンド様の非結晶炭素膜が得られる。

#### 実施例 1

第1図に示した装置で、基板としてシリコンウエハーを用い、原料ガスとしてCF<sub>4</sub>、水素およびSiH<sub>4</sub>を用いて非晶質炭素膜を作成した。

まず、真空槽内を $5 \times 10^{-8}$  Torr以下まで高真空に排気したのち、水素ガスを60SCCM流しながら、基板を150℃になるように加熱し、基板表

面を600℃でアニールしても、IR特性および電気特性に変化が現れず、優れた耐熱性を示した。

ビッカース硬度は8000Kg/mm<sup>2</sup>で、良好な硬度を示した。

水素ガスの代りに重水素ガス、また、SiH<sub>4</sub>の代りにGeH<sub>4</sub>を用いる他は上記と同様の操作を行ったところ、同様な結果が得られた。

#### 比較例 1

実施例において原料ガスとしてSiH<sub>4</sub>を用いない他は同様の操作を繰り返したところ、透過率が80%以上、屈折率が2.50となり、透過率、屈折率ともに劣化した。

#### 比較例 2

実施例1においてCF<sub>4</sub>の代りにCH<sub>4</sub>を用いる以外は同様の操作を繰り返したところ、成膜速度は2.4Å/secであった。

また、実施例1と同様にして耐熱性を評価したところ、IR特性、電気特性がともに変化した。

面の温度分布がなくなるまで約10間待った。ついで、CF<sub>4</sub>を300SCCM、SiH<sub>4</sub>を3SCCM流し、全ガス圧を1Torrとし、高周波を印加し高周波電力密度0.105W/cm<sup>2</sup>の条件で1時間放電させた。

得られた非晶質炭素膜の厚さは1.5μmであり、成膜速度としては4.17Å/secとなり高い値が得られた。

薄膜の赤外線吸収スペクトル分析の結果は第2図に示す通りであり、2900cm<sup>-1</sup>付近にピークを有し、かつ3010~3095cm<sup>-1</sup>には実質的にピークが認められないダイヤモンド様構造を有するものであった。また、膜中のフッ素原子の濃度は13atm%、水素原子の濃度は45atm%、Si原子の濃度は3atm%であった。

薄膜の電気抵抗は $2.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、良好な絶縁特性が得られた。

薄膜の透過率は、2000~400cm<sup>-1</sup>の領域で90%以上であり、エリプソメトリーでの測定の結果、屈折率は2.43であり、Siを添加したことによりダイヤモンド構造に近づいた。

#### 実施例 2

以下の条件で行う以外は、実施例1と同様にして、非晶質炭素膜を成膜した。

##### 非晶質炭素膜の作成条件

原料ガスおよび流量：

CF<sub>4</sub>：50SCCM

CF<sub>4</sub>：200SCCM

SiH<sub>4</sub>：2SCCM

高周波出力：200W (13.56MHz)

基板温度：200℃

圧力：1Torr

堆積時間：1時間

得られた膜の特性は、次の通りである。

成膜速度：3.85Å/sec

膜中のF濃度：18atm%

膜中のH濃度：35atm%

膜中のSi濃度：2atm%

IRスペクトル：2900cm<sup>-1</sup>付近にピークを有し、かつ3010~3095cm<sup>-1</sup>には実質的にピークが認められない

電気抵抗： $2.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 透過率：85%以上 ( $2000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ )

屈折率：2.48

耐熱性：600℃以上

ビッカース硬度：8000Kg/mm<sup>2</sup>

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施に用いられる装置の一例についての説明図である。

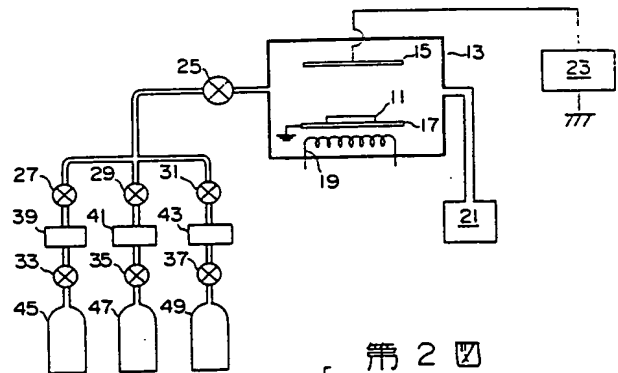
第2図は非品質炭素膜の赤外線吸収スペクトルである。

- |          |                |
|----------|----------------|
| 11…基板    | 13…真空槽         |
| 15…アノード  | 17…カソード        |
| 23…高周波電源 | 45, 47, 49…ポンペ |

特許出願人 株式会社リコー 外1名

代理人 弁理士 白村文男 外1名

第1図



第2図

